

10/521,041

Réc'd PCT 11 JAN 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/007061 A2(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : B01F 3/02,  
3/06(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002097

(22) Date de dépôt international : 7 juillet 2003 (07.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

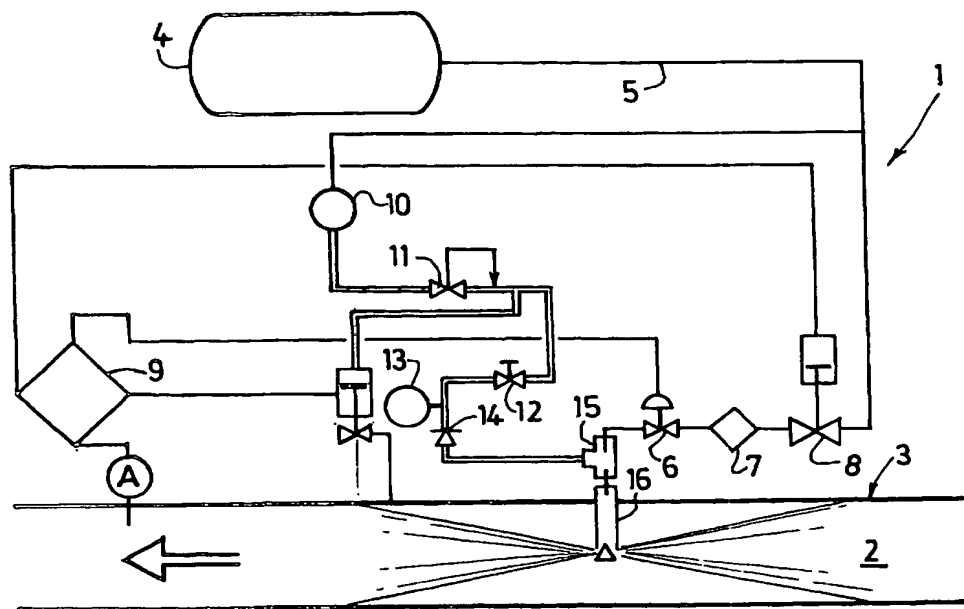
(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/08734 11 juillet 2002 (11.07.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR  
LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIRE  
ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ÉTUDE  
ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES  
CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris  
Cedex 07 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BRAS, Do-  
minique [FR/FR]; 85, rue Pierre Ronsard, F-93290 Trem-  
blay en France (FR). BUIL, José [FR/FR]; 55bis, boule-  
vard Jean Jaurès, F-94260 Fresnes (FR).(74) Mandataires : CONAN, Philippe etc.; L'air liquide, SA,  
75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK,  
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR INJECTING TWO-PHASE CO<sub>2</sub> IN A TRANSFER GASEOUS MEDIUM(54) Titre : Procédé et dispositif d'injection de CO<sub>2</sub> diphasique dans un milieu gazeux en transfert(57) Abstract: The invention concerns a method for injecting two-phase (gas + solid) carbon dioxide into a transfer gaseous medium which consists in transforming by cryogenic expansion liquid CO<sub>2</sub> into two-phase CO<sub>2</sub> which is injected into the core of the gaseous medium to be treated, in the presence of an inerting gas. The invention also concerns a device for implementing said method.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/007061 A2

BEST AVAILABLE COPY

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

- *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour toutes les désignations*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**Publiée :**

- *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

---

**(57) Abrégé :** L'invention concerne un procédé d'injection de dioxyde de carbone diphasique « gaz+solide » dans un milieu gazeux en transfert dans lequel on transforme par détente cryogénique du CO<sub>2</sub> liquide en CO<sub>2</sub> diphasique que l'on injecte au coeur du milieu gazeux à traiter, en présence d'un gaz d'inertage. L'invention concerne également un dispositif adapté à la mise en oeuvre de ce procédé.

Procédé et dispositif d'injection de CO<sub>2</sub> diphasique dans un milieu gazeux en transfert.

L'invention concerne un procédé et un dispositif d'injection de CO<sub>2</sub> diphasique, « gaz+solide » dans un milieu gazeux en transfert.

Le CO<sub>2</sub> est utilisé dans de nombreuses applications industrielles ; la carbonatation, la régulation de pH, la neutralisation d'agents basiques en sont des exemples parmi d'autres. Le dioxyde de carbone peut être injecté dans un milieu liquide ou un milieu gazeux.

Dans un milieu liquide, le CO<sub>2</sub> est injecté sous forme gazeuse, ou liquide suivant les cas.

Lorsqu'il s'agit d'injecter du dioxyde de carbone dans un milieu gazeux, la solution habituelle consiste à l'injecter sous forme monophasique gazeuse. Le plus souvent livré sous forme liquéfiée et stocké sous cette forme dans un réservoir, à une pression de l'ordre de 14 à 20 bars et à une température de l'ordre de -35 à -20 °C, il est donc nécessaire de le vaporiser. Cette vaporisation nécessite la présence sur site d'un vaporiseur ; ce qui implique un coût important, à la fois de fonctionnement, mais aussi d'investissement, que l'énergie soit d'origine électrique ou fournie par de la vapeur disponible sur le site. Par ailleurs, la ligne d'alimentation en dioxyde de carbone gazeux, ainsi que les accessoires associés (vannes, soupapes, etc...) sont volumineux et coûteux. Ainsi, les dispositifs classiques d'injection de dioxyde de carbone dans un milieu gazeux ne sont pas optimisés ; ces dispositifs ne sont notamment pas adaptés dans le cas de l'injection de quantités importantes de CO<sub>2</sub>.

On connaît par ailleurs l'utilisation de CO<sub>2</sub> sous forme solide, ou de neige carbonique pour le nettoyage de surfaces.

US 4,747,421 décrit l'utilisation de CO<sub>2</sub> solide dans le domaine de l'industrie des semi-conducteurs pour l'élimination d'un film photorésistant à la surface d'un substrat.

EP 0 631 846 décrit un appareil destiné à produire un aérosol pour nettoyer  
5 les surfaces intérieures d'une chambre à outils.

EP 0 288 263 décrit un appareil pour éliminer des petites particules de la surface d'un substrat en utilisant un mélange de dioxyde de carbone solide et gazeux.

US 4,389,820 décrit une machine destinée à générer un flux de particules  
10 sublimables accélérées pour le décapage de surface. L'utilisation de CO<sub>2</sub> évite la contamination des surfaces ainsi que la contamination atmosphérique.

Par ailleurs, FR 2 198 778 décrit un procédé et un appareillage pour la préparation de moules de fonderie, procédé dans lequel du dioxyde de carbone gazeux est utilisé pour la délivrance de composants gazeux en quantité catalytique, à  
15 la fois lors de la gazéification du mélange de composants chimiques liquides et lors de l'ajustement des quantités de composants à ajouter.

Cependant, aucun des documents cités n'a pour objet l'enrichissement en CO<sub>2</sub> d'un milieu gazeux en transfert.

Un but de la présente invention est de proposer une solution au problème  
20 d'injection de dioxyde de carbone notamment en quantité importante, dans des enceintes contenant un milieu gazeux réactif ou non, en transit sous pression.

Un autre but est de proposer un dispositif d'injection susceptible de mettre en œuvre ce procédé.

Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la  
25 description qui va suivre.

L'invention concerne tout d'abord un procédé d'injection de dioxyde de carbone dans un milieu gazeux en transfert sous pression à traiter, présent à l'intérieur d'une enceinte, à partir de dioxyde de carbone liquide ; le procédé comportant les étapes de :

- 5 - transformation du dioxyde de carbone liquide en dioxyde de carbone diphasique "gaz + solide" par un dispositif de détente directe,
- injection du dioxyde de carbone diphasique ainsi formé dans le milieu gazeux à traiter à l'aide d'un injecteur piqué dans la paroi de l'enceinte contenant ledit milieu gazeux en transfert sous pression à traiter,
- 10 - ainsi qu'une étape d'injection d'un gaz d'inertage dans le dioxyde de carbone, entre le dispositif de détente directe et l'injecteur.

Le dioxyde de carbone injecté est sous la forme "gaz+solide", l'injection se fait directement dans le milieu gazeux à traiter, au travers d'une paroi de l'enceinte qui renferme le milieu à traiter. L'enceinte peut être par exemple une conduite ou

15 canalisation présente dans un circuit. La transformation du dioxyde de carbone liquide en dioxyde de carbone diphasique fait intervenir un dispositif de détente directe dite détente cryogénique. Le dispositif, du type vanne à débit variable, provoque d'abord une restriction à l'écoulement du fluide, puis une augmentation du diamètre d'écoulement a pour effet de détendre le gaz provoquant une perte de

20 pression de telle sorte que la pression en sortie du dispositif corresponde à celle du point triple du CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> liquide se transforme en un mélange de CO<sub>2</sub> gazeux et de CO<sub>2</sub> solide (neige carbonique). Ainsi, lors de l'injection, le procédé de l'invention met en œuvre un fluide cryogénique d'une densité au moins vingt fois plus grande que sa phase gaz. L'injection du dioxyde de carbone fait intervenir un injecteur qui

25 est piqué dans la paroi de l'enceinte et transfère le mélange "gaz+solide" vers le centre de la canalisation de transfert du milieu gazeux. En outre, l'injection d'un gaz

d'inertage dans le dioxyde de carbone, en sortie de la vanne cryogénique prévient les bouchages en sortie de ladite vanne et en sortie d'injecteur, dans le milieu gazeux. Le gaz d'inertage, assurant un balayage de gaz au niveau des différents éléments du dispositif où circule le CO<sub>2</sub> diphasique prévient la pollution par des corps étrangers; notamment l'humidité et évite l'accumulation de neige carbonique en des points où la géométrie fait que sa circulation serait difficile sans l'entraînement par le gaz d'inertage.

Le CO<sub>2</sub> liquide est mis à disposition à une pression généralement comprise entre  $10 \cdot 10^5$  et  $22 \cdot 10^5$  Pa (soit entre 10 et 22 bars) et à une température généralement comprise entre -35°C et -20°C.

Selon un mode particulier, on injecte le dioxyde de carbone diphasique de telle sorte qu'il soit injecté au cœur du milieu gazeux et distribué pour partie à co-courant et pour partie à contre-courant du flux gazeux. En injectant de la sorte le dioxyde de carbone au cœur du gaz, c'est-à-dire dans le courant gazeux loin des parois on assure au mieux le mélange et l'entraînement du CO<sub>2</sub>, évitant ainsi son accumulation. Or, le risque de formation de bouchons est très grand compte tenu de la température de ce CO<sub>2</sub> (-80°C), il est donc essentiel de disperser immédiatement celui-ci dans le milieu gazeux à traiter. Outre la géométrie de l'injecteur, la présence du gaz d'inertage, injecté dans le CO<sub>2</sub> diphasique selon l'invention permet aussi de limiter le risque de bouchons.

Ce gaz d'inertage doit être inerte vis-à-vis des espèces chimiques présentes ainsi que des organes de régulations (vannes de régulation de débit, injecteur spécifique à l'invention, etc...). Il est particulièrement avantageux d'utiliser en tant que gaz d'inertage du dioxyde de carbone provenant de la vaporisation d'une fraction du dioxyde de carbone liquide mis à disposition, et prélevé en amont du dispositif de

détente cryogénique. On notera que le  $\text{CO}_2$  n'introduisant pas une nouvelle espèce chimique peut par extension être considéré aussi comme un gaz inerte.

La quantité de dioxyde de carbone injectée est de préférence régulée en fonction d'une consigne d'un paramètre physique ou chimique à atteindre, la mesure  
5 de ce paramètre est réalisée dans le milieu gazeux, en aval du point d'injection. Ainsi, la vanne cryogénique à débit variable de l'invention est pilotée en fonction de cette consigne.

Par ailleurs, une vanne cryogénique de sécurité du type tout ou rien peut aussi être placée en amont de la vanne cryogénique à débit variable pour réaliser la  
10 coupure de l'alimentation en  $\text{CO}_2$  liquide en cas de dysfonctionnement, par exemple si la pression est trop élevée dans le milieu gazeux à traiter, si la température y est trop basse ou si un autre paramètre, considéré comme majeur a dépassé un seuil d'alerte. L'exploitant de l'installation peut aussi commander cette vanne. Lorsque l'alimentation de la vanne cryogénique à débit variable est coupée, la protection des  
15 éléments sensibles du dispositif par un débit faible du gaz d'inertage est maintenue.

Selon un autre aspect, l'invention concerne un procédé d'enrichissement d'un flux gazeux en dioxyde de carbone à partir de dioxyde de carbone liquide.

Selon un mode particulier, il comporte les étapes suivantes :

- transformation du dioxyde de carbone liquide en dioxyde de carbone diphasique  
20 "gaz + solide" par un dispositif de détente directe,
- injection du dioxyde de carbone diphasique ainsi formé dans le flux gazeux à enrichir à l'aide d'un injecteur piqué dans la paroi de l'enceinte contenant ledit flux gazeux à enrichir,

et en ce qu'il comporte une étape d'injection d'un gaz d'inertage dans le dioxyde de  
25 carbone, entre le dispositif de détente directe et l'injecteur.

L'invention concerne également un dispositif d'injection de dioxyde de carbone pour mettre en œuvre l'un des procédés tels que définis précédemment, caractérisé en ce qu'il comprend :

- une vanne de détente à débit variable (destinée à être alimentée en dioxyde de carbone liquide) et un injecteur correspondant piqué dans une paroi de l'enceinte et pénétrant au cœur du milieu gazeux,
- un té relié en partie supérieure à l'éjecteur de la vanne de détente (il est entendu par vanne de détente, la vanne à débit variable), sur le côté à une alimentation gazeuse et raccordé en partie basse à l'injecteur piqué dans ladite paroi,
- des moyens d'alimentation de la vanne de détente en  $\text{CO}_2$  liquide,
- des moyens d'alimentation du té en gaz d'inertage.

De manière judicieuse, l'extrémité de l'injecteur est constituée :

- d'un déflecteur à deux pentes distribuant le  $\text{CO}_2$  diphasique pour partie à contre-courant du flux gazeux et pour partie à co-courant,
- de deux lumières d'échappement assurant l'éjection du  $\text{CO}_2$  diphasique et disposées de façon à le distribuer dans l'axe du transfert du flux gazeux.

De préférence, l'injecteur pénètre dans l'enceinte sur une longueur équivalente à la moitié de la largeur de ladite enceinte et selon une variante préférée, le dispositif comporte pour l'alimentation en gaz d'inertage du dispositif d'injection, en amont du dispositif de détente cryogénique, des moyens de prélèvement et de vaporisation d'une fraction du dioxyde de carbone liquide mis à disposition. Le dispositif peut donc fonctionner en étant relié à une seule source d'alimentation en dioxyde de carbone. On pourra aussi utiliser un gaz inerte présent sur le lieu de l'application ou de l'air comprimé étant entendu que le gaz d'inertage ne doit pas modifier le comportement du mélange obtenu, et ne doit pas être contre-indiqué pour le matériel.



Un mode de réalisation de l'invention est donné à titre d'exemple non limitatif, illustré par la Figure 1 qui est une vue schématique d'un dispositif selon l'invention et par les Figures 2 et 2A qui représentent un exemple d'injecteur selon l'invention, la Figure 2A étant une vue en coupe selon l'axe AA de l'extrémité de l'injecteur de la Figure 2.

Le dispositif d'injection 1 est destiné à fournir du dioxyde de carbone diphasique "gaz+liquide" dans un milieu gazeux 2, en transfert sous pression dans une enceinte 3, et ceci à partir d'un réservoir de stockage 4 de dioxyde de carbone liquide dans lequel le dioxyde de carbone liquide est stocké à une pression comprise entre  $14 \cdot 10^5$  et  $20 \cdot 10^5$  Pa (soit entre 14 et 20 bars) et à une température comprise entre  $-35^\circ\text{C}$  et  $-20^\circ\text{C}$ .

Le dispositif 1 comprend une ligne d'alimentation en  $\text{CO}_2$  liquide formée d'une conduite de liquide 5 s'étendant du réservoir 4 à une vanne cryogénique à débit variable 6 laquelle assure la régulation d'un paramètre "A" mesuré dans le milieu gazeux 2 en aval du point d'injection. Un filtre 7 équipé d'une cartouche filtrante en acier inoxydable est placé en amont de la vanne 6, il assure une filtration du dioxyde de carbone liquide afin de protéger le siège de vanne des impuretés solides pouvant être présentes dans les canalisations. Interposée sur la conduite 5, en amont du filtre 7, on trouve une vanne cryogénique de sécurité du type tout ou rien 8 laquelle réalise la coupure de l'alimentation en  $\text{CO}_2$  cryogénique de la vanne 6 lorsque l'organe de contrôle 9 détecte un dépassement de seuil d'un paramètre de sécurité sous contrôle. Une soupape cryogénique d'expansion, non représentée sur la Figure protège la ligne en aval de la vanne de sécurité 8 après la fermeture de celle-ci.

Le dispositif 1 comprend en outre une ligne d'alimentation en gaz d'inertage, lequel dans ce cas est du  $\text{CO}_2$  gazeux ; la ligne est constituée dans l'ordre d'un

vaporiseur 10, d'un détendeur 11, d'une vanne de débit réglée manuellement 12, d'un débitmètre avec transmetteur 13 et d'un clapet anti-retour 14.

Un té 15, alimenté en partie supérieure en CO<sub>2</sub> diphasique provenant de l'éjecteur situé en sortie de la vanne 6, sur le côté en gaz d'inertage (CO<sub>2</sub> gazeux) est raccordé en partie basse à un injecteur 16 assurant l'injection du mélange de CO<sub>2</sub> diphasique dans le milieu gazeux 2 en transfert sous pression dans l'enceinte 3.

L'injecteur 16 réalise le transfert du CO<sub>2</sub> vers le centre de la canalisation de transfert du milieu gazeux. Lorsqu'il n'y a pas d'injection de CO<sub>2</sub>, l'intérieur du té 15 et de l'injecteur 16 sont protégés du milieu à traiter grâce à un débit faible mais permanent du gaz d'inertage.

Une unité de contrôle-régulation du paramètre "A" assure la mesure de la valeur du paramètre "A" dans la canalisation de transfert, traite -via l'organe de contrôle 9- le signal reçu de "A" ainsi que les signaux qui proviennent des différents paramètres de sécurité suivis (température et pression du milieu gazeux à traiter,...). Elle pilote en fonction de "A" le niveau d'ouverture de la vanne cryogénique à débit variable 6 pour assurer le maintien du paramètre "A" à sa valeur de consigne ; elle pilote aussi la fermeture de la vanne cryogénique de sécurité 8 en cas de défaut majeur affectant un paramètre de sécurité, ou en cas de refus d'autorisation de traitement de la part de l'exploitant, ainsi que l'ouverturé ou la fermeture de la vanne de mise à l'air en fonction du mode de fonctionnement, en général synchrone des autres vannes. Ce pilotage de l'unité de contrôle est assuré à partir d'informations communiquées par les transmetteurs de mesure AIT (mesure du paramètre "A"), PIT (mesure de la pression dans le milieu gazeux 2), TT (mesure de la température du milieu 2) non référencés. D'autres éléments, non décrits peuvent être incorporés à cette unité de contrôle, notamment des informations binaires, du type autorisations ou d'autres paramètres spécifiques du procédé.

La Figure 2 représente de façon plus détaillée un exemple d'injecteur selon l'invention.

L'injecteur 16 est alimenté en  $\text{CO}_2$  diphasique provenant de l'éjecteur 17 en sortie de la vanne 6 et en gaz d'inertage constitué de  $\text{CO}_2$  gazeux. Cette alimentation est réalisée via le té 15 lequel reçoit le  $\text{CO}_2$  d'inertage au niveau de l'entrée latérale 18 et le  $\text{CO}_2$  diphasique issu de 17 en partie supérieure. L'injecteur 16 réalisé dans une matière thermo-isolante, par exemple en polysulfone, conduit le mélange «gaz+solide» vers le centre de la canalisation 3 de transfert du milieu gazeux 2.

L'injecteur 16 est muni :

- 10 - à son extrémité d'un déflecteur 19 à deux pentes, formant un angle de  $60^\circ$  pour orienter une partie du  $\text{CO}_2$  diphasique à contre-courant du milieu gazeux 2 en circulation, et l'autre partie à co-courant
- en sa partie basse de deux lumières d'échappement 20 lesquelles assurent l'éjection du  $\text{CO}_2$  diphasique, même à faible débit et sa distribution dans l'axe du transfert du milieu gazeux, sans en entraver la sortie grâce à leur disposition dans l'axe du transfert.

## EXEMPLE

Le procédé de l'invention est mis en œuvre pour l'enrichissement en  $\text{CO}_2$  de fumées de combustion de gaz naturel. Le paramètre "A" à réguler est la teneur en  $\text{CO}_2$  de ces fumées. Initialement à environ 8% de  $\text{CO}_2$ , les fumées sont enrichies par le procédé de l'invention jusqu'à des teneurs comprises entre 12 et 18 %, pour leur utilisation ultérieure dans un procédé de fabrication du papier. Le débit de fumée est de l'ordre de  $12\,000\text{ m}^3/\text{h}$ . La quantité de  $\text{CO}_2$  utilisée est d'environ  $1200\text{ m}^3/\text{h}$   $\text{CO}_2$  (équivalent gaz) pour atteindre 16% de  $\text{CO}_2$  dans les fumées. Les fumées ainsi enrichies sont destinées notamment à la fabrication de carbonate de calcium.

La présence de vapeur d'eau dans ces fumées crée en raison de l'interface entre les fumées chaudes et la source cryogénique des problèmes liés au risque de formation de glace, notamment au niveau des lumières de l'injecteur. Ce risque se trouve écarté grâce à l'inertage permanent de l'injecteur par un gaz neutre et sec.

5 Le procédé de l'invention est notamment applicable dans de nombreux domaines faisant appel au  $\text{CO}_2$  comme matière première. L'enrichissement mis en œuvre selon l'invention ne faisant pas appel au  $\text{CO}_2$  gazeux se dégage des contraintes de dimensionnements et des inconvénients qui y sont liés.

10 L'invention est ainsi particulièrement adaptée pour des installations industrielles disposant de fumées contenant du  $\text{CO}_2$ , agent polluant en l'état, et utilisant par ailleurs du  $\text{CO}_2$  comme matière première.

Le procédé de l'invention peut aussi être utilisé dans les cas où on souhaite traiter au  $\text{CO}_2$  un milieu gazeux en transfert.

15 Il est aussi apte à assurer une régulation de pH en utilisant des fumées dopées au  $\text{CO}_2$ .

Le procédé de l'invention peut ainsi être appliqué avantageusement à l'enrichissement en  $\text{CO}_2$  de fumées pour la fabrication de carbonate de calcium pour l'industrie papetière.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé d'injection de dioxyde de carbone dans un milieu gazeux en transfert sous pression à traiter présent à l'intérieur d'une enceinte à partir de dioxyde de carbone liquide, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:
  - 5 - transformation du dioxyde de carbone liquide en dioxyde de carbone diphasique "gaz + solide" par un dispositif de détente directe,
  - injection du dioxyde de carbone diphasique ainsi formé dans le milieu gazeux à traiter à l'aide d'un injecteur piqué dans la paroi de l'enceinte contenant ledit milieu gazeux en transfert sous pression à traiter,
  - 10 et en ce qu'il comporte une étape d'injection d'un gaz d'inertage dans le dioxyde de carbone, entre le dispositif de détente directe et l'injecteur.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on injecte le dioxyde de carbone diphasique de telle sorte qu'il soit injecté au cœur du milieu gazeux et distribué pour partie à co-courant et pour partie à contre-courant du flux gazeux.
- 15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le gaz d'inertage est du dioxyde de carbone provenant de la vaporisation d'une fraction du dioxyde de carbone liquide mis à disposition, et prélevé en amont du dispositif de détente.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de dioxyde de carbone injectée dans le milieu gazeux à traiter est régulée en fonction  
20 d'une consigne d'un paramètre physique ou chimique à atteindre, mesurée dans le milieu gazeux, en aval du point d'injection.
5. Procédé d'enrichissement d'un flux gazeux en dioxyde de carbone à partir de dioxyde de carbone liquide.
- 25 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- transformation du dioxyde de carbone liquide en dioxyde de carbone diphasique "gaz + solide" par un dispositif de détente directe,

- injection du dioxyde de carbone diphasique ainsi formé dans le flux gazeux à enrichir à l'aide d'un injecteur piqué dans la paroi de l'enceinte contenant ledit flux gazeux à enrichir,

5 et en ce qu'il comporte une étape d'injection d'un gaz d'inertage dans le dioxyde de carbone, entre le dispositif de détente directe et l'injecteur.

7. Dispositif d'injection de dioxyde de carbone pour mettre en œuvre le procédé de l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend:

10 - une vanne de détente à débit variable et un injecteur correspondant piqué dans une paroi de l'enceinte et pénétrant au cœur du milieu gazeux,

- un té relié en partie supérieure à l'éjecteur de la vanne de détente, sur le côté à une alimentation gazeuse et raccordé en partie basse à l'injecteur piqué dans ladite paroi,

- des moyens d'alimentation de la vanne de détente en dioxyde de carbone liquide,

15 - des moyens d'alimentation du té en gaz d'inertage.

8. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'extrémité de l'injecteur est constituée:

- d'un déflecteur à deux pentes distribuant le CO<sub>2</sub> diphasique pour partie à contre-courant du flux gazeux et pour l'autre partie à co-courant,

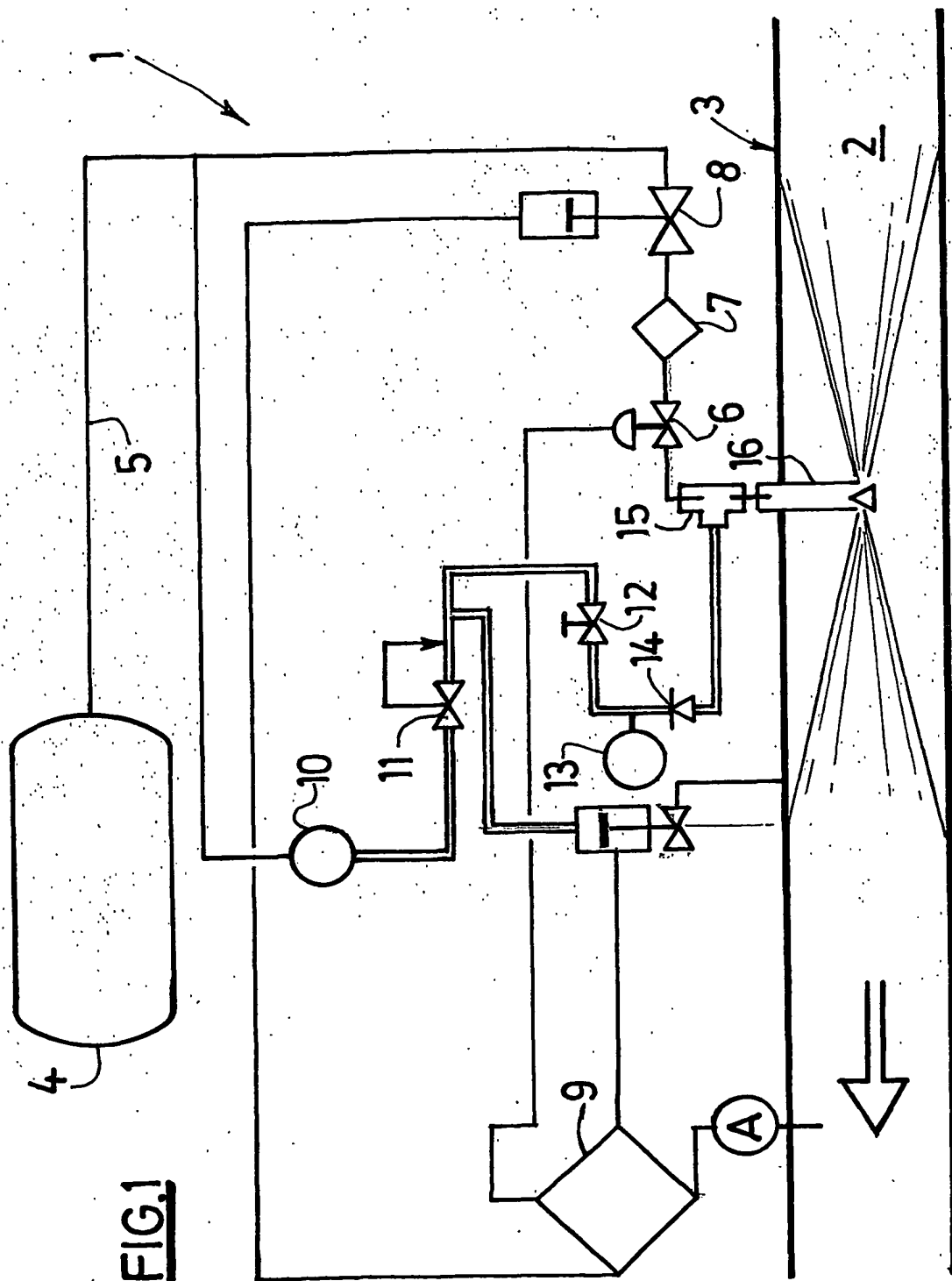
20 - de deux lumières d'échappement assurant l'éjection du CO<sub>2</sub> diphasique et disposées de façon à distribuer le mélange dans l'axe du transfert du flux gazeux.

9. Dispositif selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que l'injecteur pénètre dans l'enceinte sur une longueur équivalente à la moitié de la largeur de ladite enceinte.

25 10. Dispositif selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'il comporte pour l'alimentation en gaz d'inertage du dispositif d'injection, en amont du dispositif

de détente cryogénique, des moyens de prélèvement et de vaporisation d'une fraction du dioxyde de carbone liquide mis à disposition.

11. Application du procédé selon l'une des revendications 5 ou 6 pour la fabrication de carbonate de calcium.





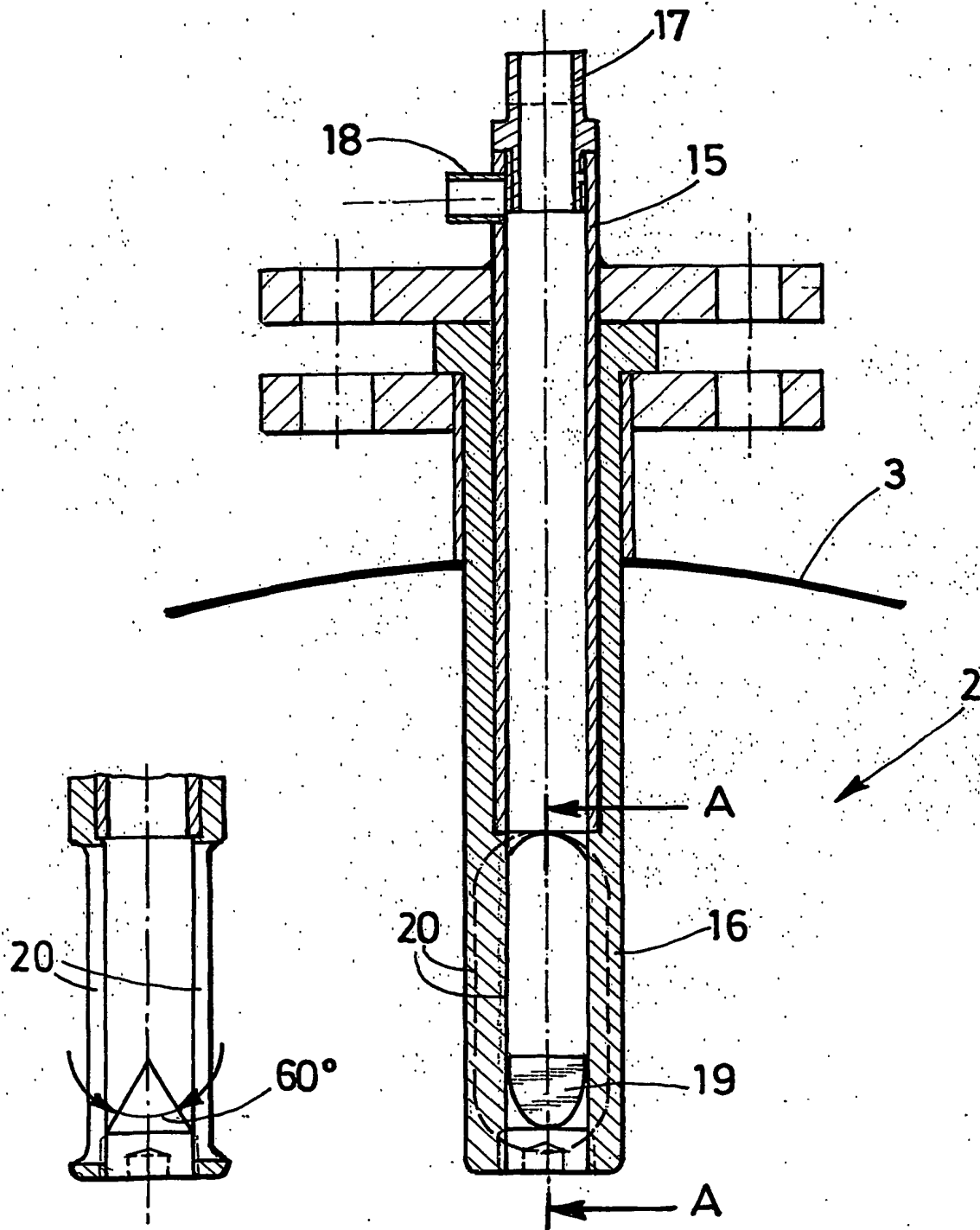


FIG. 2A

FIG. 2

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

- *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour toutes les désignations*

**Publiée :**

- *avec rapport de recherche internationale*

**(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:**

8 avril 2004

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

---

**(57) Abrégé :** L'invention concerne un procédé d'injection de dioxyde de carbone diphasique « gaz+solide » dans un milieu gazeux en transfert dans lequel on transforme par détente cryogénique du CO<sub>2</sub> liquide en CO<sub>2</sub> diphasique que l'on injecte au coeur du milieu gazeux à traiter, en présence d'un gaz d'inertage. L'invention concerne également un dispositif adapté à la mise en oeuvre de ce procédé.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/F/03/02097

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 B01F3/02 B01F3/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-------------	--	-------------------------------

Y	US 4 747 421 A (HAYASHI CHIKARA) 31 mai 1988 (1988-05-31) cité dans la demande le document en entier ---	1-3,5-10
Y	EP 0 631 846 A (IBM) 4 janvier 1995 (1995-01-04) cité dans la demande colonne 4, ligne 35 -colonne 5, ligne 36 colonne 5, ligne 53 -colonne 6, ligne 1 colonne 6, ligne 21 - ligne 39 colonne 11, ligne 24 - ligne 50; revendications 1-5; figures 1,5 --- -/--	1,7.

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 décembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/12/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Labeeuw, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 93/02097

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 198 778 A (ROMMEN HOLIER K HLENSAUR) 5 avril 1974 (1974-04-05) cité dans la demande * le document en entier et en particulier figure 1 référence 13 *	2,5,6,8, 9
Y	US 4 389 820 A (FONG CALVIN C ET AL) 28 juin 1983 (1983-06-28) cité dans la demande * le document en entier et en particulier colonne 3 ligne 31 - ligne 38 et figure 1 *	3,5,6,10
A	WO 02 24316 A (KIM SE HO ;K C TECH CO LTD (KR)) 28 mars 2002 (2002-03-28) le document en entier	1,7

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EP/03/02097

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4747421	A	31-05-1988	US 4631250 A	23-12-1986
EP 0631846	A	04-01-1995	EP 0712690 A1	22-05-1996
			US 5486132 A	23-01-1996
			EP 0631846 A1	04-01-1995
			JP 2501304 B2	29-05-1996
			JP 7008930 A	13-01-1995
			DE 69423931 D1	18-05-2000
			DE 69423931 T2	12-10-2000
FR 2198778	A	05-04-1974	DE 2244448 A1	21-03-1974
			AT 324590 B	10-09-1975
			BE 791663 A1	16-03-1973
			CH 559073 A5	28-02-1975
			FR 2198778 A1	05-04-1974
			GB 1402355 A	06-08-1975
			IT 973262 B	10-06-1974
			NL 7215058 A	13-03-1974
US 4389820	A	28-06-1983	AUCUN	
WO 0224316	A	28-03-2002	KR 2002022222 A	27-03-2002
			CN 1460035 T	03-12-2003
			WO 0224316 A1	28-03-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**